

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІі НАВУК БЕЛАРУСІ № 3 2015  
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

---

УДК 676.224:676.014.42

А. О. НОВИКОВ<sup>1</sup>, В. И. ТЕМПУК<sup>1</sup>, И. А. ХМЫЗОВ<sup>2</sup>,  
В. В. ГОРЖАНОВ<sup>2</sup>, Т. В. СОЛОВЬЕВА<sup>2</sup>

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
В БУМАГЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ХЛОПКОВУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ**

<sup>1</sup>УП «Бумажная фабрика Гознака»,

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 07.04.2015)

**Введение.** Предприятия бумажной промышленности Республики Беларусь, выпускающие наполненные виды бумаги в нейтральной среде и, в частности, бумагу для печати, используют, как правило, карбонатные наполнители в виде мела. Однако применение мела имеет определенные ограничения в производстве высококачественной бумаги для печати из-за его относительно невысокой белизны. Этот недостаток существенно сказывается на белизне бумаги при отсутствии возможности использовать оптический отбеливатель. Так, белизна мела марки «МПНБ-2», используемого в промышленных условиях, составляет всего 80–81%, что ниже белизны используемой беленой целлюлозы (80–88 %). Поэтому для формирования высоких оптических свойств бумаги при требовании не применения оптического отбеливания целесообразно использовать карбонатный наполнитель в виде мраморного кальцита, обладающий высокой белизной и хорошими цветовыми характеристиками при сравнительно невысокой стоимости, которая в десятки раз ниже стоимости наиболее эффективного наполнителя – диоксида титана [1].

При использовании мраморного кальцита в технологии бумаги для печати предусматривается решение двух актуальных задач. Первая – характерная для всех наполненных видов бумаги – сводится к достижению высокой степени удержания наполнителя в композиции. Вторая – очень важная и специфическая для бумаги, запечатываемой с двух сторон – заключается в необходимости обеспечить максимально равномерное и высокое содержание его в верхнем и нижнем (сеточном) слоях бумаги.

Особую важность представляет проблема достижения направленного удержания наполнителя в поверхностных слоях для специальных видов бумаги, имеющих водяные знаки, при ее производстве на плоскосеточных бумагоделательных машинах (БДМ). Известно [1], что для плоскосеточного формования характерно высокое содержание наполнителя в верхних слоях бумажного листа и низкое содержание с сеточной стороны в результате его вымывания при обезвоживании в регистровой и сосунной частях БДМ. Это обстоятельство вызвало необходимость модифицирования наполнителя для обеспечения его удержания в обоих поверхностных (верхнем и сеточном) слоях бумаги.

С этой целью в наших исследованиях был использован катионный крахмал, получающий все более широкое распространение в бумажном производстве [2, 3]. Выбор обусловили характерные особенности поведения катионного крахмала в композициях бумаги [4, 5]. С одной стороны, макромолекулы катионного крахмала, имеющие четвертичные аммониевые функциональные группы, легко адсорбируются частицами наполнителя, придавая им высокое значение положительного  $\zeta$ -потенциала, а с другой – макромолекулы катионного крахмала, обладающие сильным сродством к целлюлозным волокнам и будучи адсорбированными на поверхности минерального наполнителя, способны к участию в образовании водородных связей в бумажном листе,

что приводит к увеличению его прочности в зоне контакта «модифицированный наполнитель – целлюлозное волокно». Вследствие этого должно произойти увеличение удержания наполнителя по структурно-фильтрационной и коллоидно-химической (электростатической) составляющим. В результате повысится содержание наполнителя в сеточной стороне бумаги со всеми вытекающими положительными последствиями, в том числе отражающихся на контрастности водяных знаков, оптических и других свойствах бумаги [6].

Вышеизложенное предопределило цель и содержание исследований, направленных на доказательство положительного влияния модифицирования мраморного кальцита на его распределение по площади сечения бумаги в *z*-направлении.

**Экспериментальная часть.** Исследовали промышленные образцы бумаги для печати, полученные в производственных условиях УП «Бумажная фабрика» Гознака. Композиция для изготовления бумаги по волокнистым полуфабрикатам содержала 25% хлопковой и 75% сульфатной беленой хвойной целлюлозы. Использование хлопковой целлюлозы обусловлено специфическими бумагообразующими свойствами хлопка, необходимыми для повышения долговечности, пухлости и непрозрачности бумаги.

Изображения срезов бумаги получали с помощью электронного сканирующего микроскопа марки JSM 5610 LV (Япония), позволяющего выполнять элементный анализ поверхности образца. Фотографирование срезов бумаги проводили при 500-кратном увеличении. Площадь изображения разбивали в *z*-направлении на 9 зон и после достижения высокой контрастности с помощью функции «Гистограмма» Fotoshop CS5 определяли долю пикселей изображения, соответствующих элементу Са (яркость пиксель 256), характерному для мраморного кальцита, и соответственно содержание наполнителя в сечении бумаги на каждом из уровней в *z*-направлении.

Предварительными исследованиями было установлено, что для достижения погрешности определения по содержанию наполнителя в бумаге не более 5% (относительных) достаточно провести анализ 15 образцов при их толщине 90 мкм. Результаты исследований по установлению влияния модифицирования мраморного кальцита катионным крахмалом на характер его распределения в *z*-направлении бумаги представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, модифицирование кальцита катионным крахмалом обеспечивало положительный эффект, заключающийся в направленном концентрировании наполнителя в поверхностных слоях бумаги, причем не только с лицевой, но и с ее сеточной стороны. Вывод сделан из анализа полученных данных, которые показали, что совершенно определенно имеется разница в перераспределении наполнителя в образцах бумаги, содержащих его в модифицированном

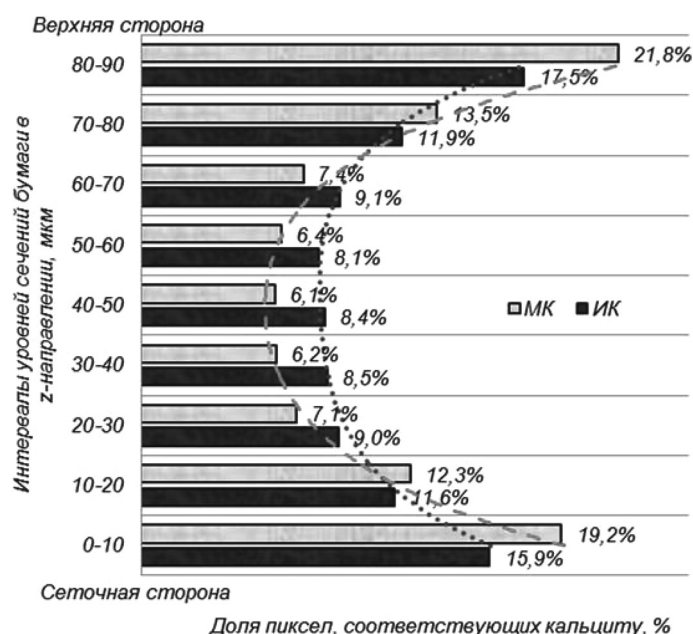


Рис. 1. Распределение наполнителя в *z*-направлении сечения бумаги

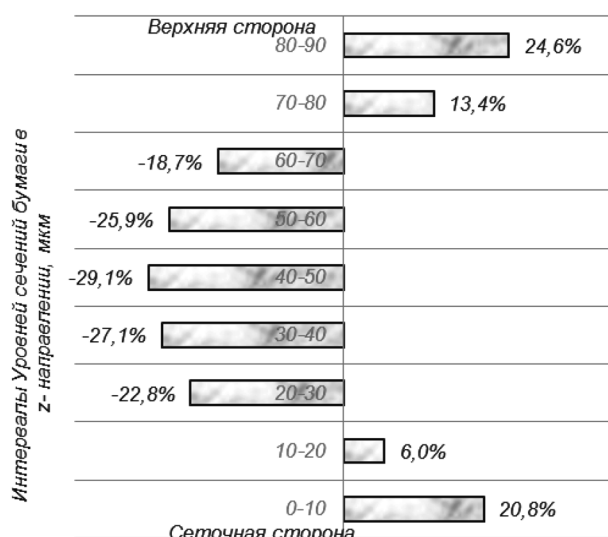


Рис. 2. Влияние модификации наполнителя на его перераспределение в z-направлении поперечного сечения бумаги. Числа в % показывают относительное изменение содержания наполнителя на различных уровнях сечений в z-направлении: от 0–10 до 80–90 мкм

сий в указанном диапазоне составляет для бумаги с немодифицированным наполнителем 0,361, а с модифицированным – 0,085, что свидетельствует о существенно более стабильном и равномерном распределении модифицированного наполнителя в этом диапазоне сечения бумаги.

Т а б л и ц а 1. Оценка однородности дисперсий и существенности различий средних значений распределения наполнителя для образцов МК и ИК

Уровень сечения в z-направлении, мкм	Дисперсии		Расчетное значение критерия Фишера ( $F_p$ )	Оценка однородности дисперсий	Стандартное отклонение		Расчетное значение критерия Стьюдента ( $t_p$ )
	ИК	МК			ИК	МК	
0–10	0,53	0,29	1,87	Однородны	0,72	0,51	17,95
10–20	0,44	0,57	1,30	Однородны	0,78	0,77	2,88
20–30	0,27	0,26	1,02	Однородны	0,48	0,53	11,19
30–40	0,19	0,06	3,22	Не однородны	0,51	0,25	18,03
40–50	0,28	0,10	2,68	Не однородны	0,57	0,30	15,95
50–60	0,33	0,08	4,13	Не однородны	0,61	0,26	12,60
60–70	0,64	0,10	6,65	Не однородны	0,80	0,34	8,03
70–80	0,58	0,48	1,20	Однородны	0,88	0,64	6,00
80–90	0,23	0,39	1,71	Однородны	0,49	0,58	21,37

П р и м е ч а н и е. Для доверительной вероятности 95% значение распределения критерия Фишера составляет 2,48; значение распределения критерия Стьюдента – 2,05 (при определении содержания наполнителя в сечении бумаги в 15 образцах).

Оценка существенности различий средних значений содержания наполнителя на соответствующих уровнях по критерию Стьюдента показали, что они значительны на всех уровнях. Таким образом, различия в средних значениях содержания наполнителя в различных зонах сечения бумаги не являются следствием погрешности измерений и носят достоверный характер, что подтверждает перераспределение модифицированного наполнителя в поверхностные слои. Высказанное суждение доказывается расчетами, которые показали, что относительная погрешность в оценке средних значений составляет не более 4,81% для немодифицированного кальцита и не более 4,02% – для модифицированного наполнителя. Таким образом, концентрирование наполнителя в поверхностных слоях бумаги связано с его перераспределением в z-направлении бумаги из средних в поверхностные слои. Именно этим можно объяснить ранее установленный нами

факт положительного влияния модифицирования наполнителя на показатели качества печатного оттиска: оптическая плотность, контраст печати и другие данные, отмеченные в работах [6, 7].

Как показали дальнейшие исследования, при увеличении в композиции бумаги доли хлопковой целлюлозы до 50%, характер распределения модифицированного наполнителя изменяется мало. Сравнение данных образцов для бумаги, содержащих в композиции 25 и 50% хлопковой целлюлозы, представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Распределение модифицированного наполнителя в сечении бумаги с различным содержанием хлопковой целлюлозы

Уровень сечения бумаги	Доля пикселей изображения, соответствующих кальциту (%) при содержании хлопковой целлюлозы, %		Разность в доле пикселей изображения, соответствующих кальциту, %
	25	50	
Верхний	25,3	20,7	4,6
Промежуточный	16,6	19,0	–2,4
Средний	15,3	18,5	–3,2
Промежуточный	17,2	19,2	–2,0
Сеточный	25,6	22,6	3,0

Как видно из табл. 2, доля пикселей, соответствующих кальциту, в промежуточных и среднем слоях увеличивается до 18,5–19,2% за счет уменьшения его содержания в верхнем и сеточном слоях до 20,7–22,6%. Тем не менее отмеченная выше закономерность сохраняется.

**Вывод.** Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод, что модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом способствует направленному удержанию наполнителя в поверхностных слоях как с лицевой, так и с сеточной стороны.

## Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002–2006. Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона / В. Комаров [и др.]. 2005.
2. Gliese T. // Internationale Papierwirtschaft. 2003. Vol. 11. P. 33–39.
3. Auhorn W. J. // Internationale Papierwirtschaft. 2003. Vol. 11. S. 40–46.
4. Пенкин А. А., Темрук В. И., Бутько Т. А., Соловьева Т. В. // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технол. орган. веществ. 2006. Вып. XIV. С. 185–188.
5. Соловьева Т. В., Пенкин А. А., Горжанов В. В., Темрук В. И. // Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов: материалы Междунар. науч.-практ. конф. Минск, 6–7 декаб. 2005 г. / Бел. гос. технол. ун-т; редкол.: О. А. Атрошенко [и др.]. Минск, 2005. С. 307–309.
6. Пенкин А. А., Темрук В. И., Соловьева Т. В. // Целлюлоза. Бумага. Картон. М., 2008. № 5. С. 42–47.
7. Новосельская О. А., Пенкин А. А., Соловьева Т. В. // 36. навук. праць: Тэхналогія, навука, друкарства. Київ, 2010. Вип. 4(30). С. 187–191.

A. O. NOVIKOV, V. I. TEMRUK, I. A. KHZYZOV, V. V. GORZHANOV, T. V. SOLOVYOVA

## THE EFFECT OF FILLER MODIFICATION ON ITS DISTRIBUTION IN PAPER CONTAINING COTTON CELLULOSE

### Summary

To produce the paper of high printing quality, paper pulp fillers are commonly used. A carbonate filler derived from marble (marble calcite), has low content of impurities (1%) and high whiteness (up to 97%), making it a promising one for special types of printing paper. To achieve a high degree of filler retention in the composition and ensure its most uniform and high content in the top and bottom (grid) paper layers, the filler has been modified by cationic starch. Modification of marble calcite with cationic starch provided directed concentration of the filler in both surface layers of paper. It has been proved that by increasing the proportion of cotton cellulose in the paper, the distribution pattern of the modified filler changes, increasing its concentration in the surface layers, making it possible to obtain high quality printing on the paper with improved durability.